

HEAT SHRINKABLE POLYESTER-BASED FILM

Publication number: JP2001323082 (A)

Publication date: 2001-11-20

Inventor(s): ANAMI TETSUYA; TAHODA TADASHI; NAGANO HIROMU +

Applicant(s): TOYO BOSEKI +

Classification:

- international: C08J5/18; B29C61/06; B32B7/02; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; C08J5/18; B29C61/06; B32B7/02; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08J5/18; B29C61/06; B32B7/02; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00

- European:

Application number: JP20000142182 20000515

Priority number(s): JP20000142182 20000515

Abstract of JP 2001323082 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat shrinkable polyester-based film capable of preventing the deterioration of content of a container by an ultraviolet light, also generating an extremely low troubles in its shrinkage finish such as wrinkles and shrinkage unevenness, and suitable for use as a label. **SOLUTION:** This heat shrinkable polyester-based film is characterized by having 0-10% light transmittance at 280 nm wave length, also 10-60% light transmittance at 400 nm wavelength and also <=15% film haze.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323082

(P2001-323082A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 J 5/18 | C F D | C 0 8 J 5/18 | C F D 4 F 0 7 1 |
| B 2 9 C 61/06 | | B 2 9 C 61/06 | 4 F 1 0 0 |
| B 3 2 B 7/02 | 1 0 6 | B 3 2 B 7/02 | 1 0 6 4 F 2 1 0 |
| 27/36 | | 27/36 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-142182(P2000-142182)

(22) 出願日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 阿波 哲也

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 永野 熙

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 容器の内容物の紫外線による劣化を防止し、かつ収縮仕上がり特にシワや収縮斑等の発生が極めて少ないラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。

【解決手段】 波長380nmの光線透過率が0～10%、かつ波長400nmの光線透過率が10～60%であり、かつフィルムヘーズが15%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、波長 380nm の光線透過率が 0～20%、かつ波長 400nm の光線透過率が 0～60%、かつフィルムヘイズが 15% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】 請求項 1 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、フィルムの主収縮方向の温湯収縮率が温度 70℃ で 10 秒処理後で 10% 以上あり温度 85℃ で 5 秒処理後で 30% 以上であり、主収縮方向と直交する方向における温湯収縮率が温度 85℃ で 5 秒処理後 10% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布が 6% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 のいずれかに記載の熱収縮ポリエステル系フィルムが少なくとも 2 層の積層フィルムからなることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 または 4 のいずれかに記載の熱収縮ポリエステル系フィルムに紫外線吸収剤が添加されていることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】 請求項 4 記載の少なくとも 2 層の積層フィルムからなる熱収縮ポリエステル系フィルムであって、表面にこない内層のうち少なくとも 1 層に紫外線吸収剤が添加されていることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは容器の内容物の紫外線による劣化を防止し、かつ収縮仕上がり特にシワや収縮斑等の発生が極めて少ないラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 特にボトルの胴部に用いられるラベル用の熱収縮フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられていた。しかし、近年、ポリ塩化ビニルについては廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生の問題があり、ポリエチレンについては印刷が困難である等の問題がある。さらに PET ボトルの回収にあたっては PET ボトルと PET 以外の樹脂のラベルを分別する必要がでてきた。そこで、このような問題を解決するものとして熱収縮性ポリエステル系フィルムが注目を集めている。

【0003】 ところが、最近、容器の内容物の紫外線からの保護を目的として収縮ラベルを使用するケースが増えている。従来は塩化ビニル (PVC) の紫外線カット

タイプ収縮フィルムが用いられてきたが、上記理由により他素材の紫外線カットタイプの要求が強まっている。具体的なカット性は、内容物によって異なるが食品、飲料の場合、長波長領域の紫外線である 360nm～400nm の波長で内容物の変質や着色等が起こるため長波長領域特に 380nm 及び 400nm のカット性が重要である。しかしながら、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは上記の長波長領域の紫外線をカットするものはなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは容器の内容物の紫外線による劣化を防止し、かつ収縮仕上がり特にシワや収縮斑等の発生が極めて少ないラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、波長 380nm の光線透過率が 0～10%、かつ波長 400nm の光線透過率が 10～60% であり、かつフィルムヘイズが 15% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステルフィルムであることを特徴とする。

【0006】 この場合において、フィルムの主収縮方向の温湯収縮率が温度 70℃ で 10 秒処理後で 10% 以上であり 85℃ で 5 秒処理後で 30% 以上であり、主収縮方向と直交する方向における温湯収縮率が 85℃ で 5 秒処理後で 10% 以下であることが好適である。

【0007】 また、この場合において、フィルムの厚み分布が 6% 以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであることが好適である。さらにまた、この場合において、フィルムが少なくとも 2 層の積層フィルムからなることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであることが好適である。

【0008】 さらにまた、この場合において、フィルムに紫外線吸収剤が添加されていることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであることが好適である。

【0009】 さらにまた、この場合において、2 層の積層フィルムからなる熱収縮ポリエステル系フィルムであって、表面にこない内層のうち少なくとも 1 層に紫外線吸収剤が添加されていることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムであることが好適である。

【0010】

【発明実施の形態】 以下本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0011】 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、主収縮方向の温湯収縮率が 70℃・5 秒で 10～50% 以上であり 85℃・5 秒で 75% 以上であり、85℃・5 秒の主収縮方向と直交する方向における収縮率が 10% 以下であることが必要である。

10

20

30

40

50

【0012】主収縮方向の温湯収縮率が70℃・5秒で10%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、50%を超える場合はラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。

【0013】さらに、85℃・5秒の収縮率は好ましくは75～95%であり、75%未満の場合は、瓶の口部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、95%を超える場合は収縮後もさらに収縮する力があるためラベルが飛び上がる危険性があるので好ましくない。

【0014】本発明の熱収縮ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルはC3～C6のジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させてガラス転移点（Tg）を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0015】C8以上のジオール（例えばオクタンジオール等）又は多価ジオール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）又は多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）を含有させることが必須である。これらのジオール又はカルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を満足することができない。

【0016】又、脂肪族カルボン酸（例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有させる場合、含有率は3モル%未満であることが好ましい。これらの脂肪族カルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分で好ましくない。

【0017】本発明で使用するポリエステルの構成する酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。又、ジオール成分として前記必須のジオール以外にエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールは含有させないことが好ましい。特にジエチレングリコールはポリエステル重合時に副生成成分として存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルではジエチレングリコールの含有率を4モル%未満であることが好ましい。

【0018】本発明で2種以上のポリエステルの混合して使用する場合、酸成分・ジオール成分の含有率は混合後にエステル交換がなされているかどうかにかかわらず、ポリエステル全体の中の酸成分、ジオール成分の含有率である。収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためにはネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。さらには、ネオペンチルグリコールの含有量が16重量%以上であることが好ましい。

【0019】本発明の熱収縮ポリエステル系フィルムに紫外線カット性を付与する方法としては、公知の方法として以下の方法が挙げられる。紫外線吸収剤を練り込む方法、塗布する方法及び含浸する方法等であり、本発明の紫外線カット性を達成するためにはカット層の厚みが大きいので有利な紫外線吸収剤を練り込む方法が好ましい。

【0020】紫外線カット剤としては、紫外線を吸収する有機系と遮断する無機系のものが挙げられる。有機系としてはインドール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系及びフェニルサリシレート系の有機系低分子量物質が挙げられる。

【0021】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは単層でもかまわないが、低分子量系のはポリエステルの熔融状態では耐熱性が不足するため劣化したり、紫外線吸収剤が昇華したりして、十分な紫外線カット性が得られない場合が生じる。

【0022】そのため、フィルム表面に紫外線吸収剤を含まない層を設けた2種3層の共押出しの形態をとったほうが好ましい。また、上記耐熱性の面で高分子タイプの吸収剤が好ましい。具体的には三菱化学のノバベックスU110が挙げられる。一方、無機系のものとしては可視光線の波長よりも短い粒子径の粒子が挙げられる。具体的には粒子径0.04μm以下の微粒子酸化チタン粒子などがある。

【0023】さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために無機滑剤、有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて安定剤、着色剤、酸化防止剤、消溶剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させるものであってもよい。

【0024】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは90℃での収縮応力が1.0kg/mm²以上であることが重要である。収縮応力が1.0kg/mm²未満の場合、収縮速度が遅すぎて瓶の口部で収縮不足になる可能性がある。好ましくは3.0kg/mm²未満でありを越えるとフィルムの滑剤周辺にボイドを生じフィルムの透明性が悪化する可能性がある。

【0025】また、本発明の熱収縮フィルムはラベル形状での圧縮強度が300g以上であることが重要である。圧縮強度はフィルムの厚みにより影響を受けるが、高速機械適性上300g以上であることが必要であり、300g未満であると特にラベル装着機で装着不良の問題を生ずる可能性がある。

【0026】本発明の熱収縮性フィルムの厚みは特に限定するものではないが、ラベル用収縮フィルムとして10～200μmが好ましく、20～100μmがさらに好ましい。

【0027】次に本発明の熱収縮性フィルムの製造法をより具体的に説明するが、下記製造法に限定されるものではない。

【0028】本発明に用いるポリエステル原料をホッパードライヤー、バドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度でフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存のどの方法を採用しても構わない。押し出し後急冷して未延伸フィルムを得る。積層フィルムの場合は、各層を構成する重合体をラミネートにより積層する方法、各層を構成する重合体を別々の押し出し機を用いて溶融し、共押し出し、口金より回転ドラム上にキャストして急冷固化して未延伸フィルムを得る。前記未延伸フィルムに対し延伸処理を行うが、本発明の目的を達成するには主収縮方向としては横方向が実用的であるので以下主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示すが、主収縮方向を縦方向とする場合も下記方法における延伸方向を90度変えるほか通常の操作に準じて製膜することができる。

【0029】本発明では前記ポリエステルのT_g-5℃以上T_g+15℃未満の温度で延伸する必要がある。T_g-5℃未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件となる熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。又、T_g+15℃以上の温度で延伸した場合、得られたフィルム的高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。

【0030】延伸の方法は、テンターでの横一軸延伸ばかりでなく、付加的に縦方向を僅かに延伸することも可能である。このような2軸延伸においては、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸のいずれの方法によってでもよく、さらに必要に応じて縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0031】また、目的とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立

熱収縮率＝(収縮前の長さ－収縮後の長さ／収縮前の長さ)×100 (%) (1)式

【0037】(2) 紫外線透過性

U-2001日立ダブルビーム分光光度計を使用し、所定の波長の紫外線透過率を評価したサンプル形状は、38mm×13mmで測定を実施した。

【0038】(3) 厚み分布

アンリツ(株)製の接触厚み計(型式:KG60/A)※40

厚みのバラツキ＝(最大厚み－最少厚み／平均厚み)×100 (%) (3)式

平均値: 6%以下 → ○

平均値: 6%より大きく10%未満 → △

平均値: 10%以上 → ×

【0039】(4) ヘイズ(フィルム曇度)

日本電飾工業(株)製1001DPを用い、JIS K 7105に準じ測定した。

【0040】実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

ポリエステルA: ポリエチレンテレフタレート(IV＝

※って実施される予備加熱工程では熱伝達係数を0.0013カロリー/cm²・sec・℃以下の低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい横方向の延伸は3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上として延伸する。

【0032】予備加熱工程の風速が0.0013カロリー/cm²・secを超える場合、延伸工程での風速が0.0009カロリー/cm²・sec未満の場合、厚み分布が均一になりにくく得られたフィルムを多色印刷加工する際、図柄のずれは多色の重ね合せで起こり好ましくない。詳しくは厚みのバラツキが6%以下のフィルムは収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で色の重ね合せが容易であるのに対し、6%を超えたフィルムは重ね合せの点で好ましくない。

【0033】延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は0.0009カロリー/cm²・sec・℃以上、好ましくは0.0011～0.0017カロリー/cm²・sec・℃の条件がよい。

【0034】しかる後、必要により70～100℃の温度で熱処理して熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明において、フィルムの評価方法は下記の通りである。

【0036】(1) 熱収縮率

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定温度±0.5℃の温水中に無荷重状態で 秒間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記(1)式に従い熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

※を用いて、縦方向5cm・横方向50cmのサンプルの厚みを測定(試料数＝20)し、各々のサンプルについて、下記(3)式により厚みのバラツキを求めた。また、該厚みのバラツキの平均値(n＝50)を下記の基準に従って評価した。

0.75)

ポリエステルB: エチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル(IV＝0.72)

ポリエステルC: ポリブチレンテレフタレート(IV＝1.20)

【0041】(実施例1) コア層として、ポリエステルAを26wt%、ポリエステルBを50wt%、ポリエステルCを24wt%混合したポリエステル99部に対

し紫外線カット剤（チバスペシャルケケミカルズ社製、商品名 チヌビン 326）を 1 部になるよう調整したポリエステルを、スキン層として、ポリエステル A を 26 wt %、ポリエステル B を 50 wt %、ポリエステル C を 24 wt % 混合したポリエステル 99 部に対し紫外線カット剤（チバスペシャルケケミカルズ社製、商品名 チヌビン 326）を 1 部になるよう調整したポリエ

ステルを T ダイから延伸後のスキン／コアの厚み比率が 25 μm / 25 μm となるように積層しながら 280℃で溶融押出しし、急冷して未延伸フィルムを得た。前記未延伸フィルムを、フィルム温度が 88℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に 78℃で 3.9 倍延伸した。次いで 76℃で 10 秒間熱処理し厚み 50 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0042】（実施例 2～7、比較例 1～4）コア層及びスキン層を含む紫外線カット剤種類、量をそれぞれ表 1 に示すように変更する以外は実施例 1 と同様に実施した。

【0043】実施例 1～7 及び比較例 1～5 で得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。表 1 から明らかなように実施例 1～5 で得られたフィルムはいずれも良好な紫外線カット性、仕上り性を示し、厚み分布も良好であった。このように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。一方比較例 1～5 で得られた熱収縮性フィルムは紫外線カット性が不足している。このように比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムはいずれも品質が劣り、実用性が低いものであった。

【0044】

【表 1】

10

20

30

40

| | 紫外線カット剤 | | 共押出し（カット剤有無） | | 紫外線透過率（%） | | 収縮率（%） | | | | 厚み分布 | フィルム A-Z（%） |
|-------|---|--------------------|--------------|------|-----------|-------|--------|------|------|------|------|----------------|
| | 品名 | 添加量（フィルム全体） wt% | コア層 | スキン層 | 380nm | 400nm | 70℃縦 | 70℃横 | 85℃縦 | 85℃横 | | |
| 実施例 1 | チヌビン 326 | 1.0 | 有り | 有り | 0 | 20 | 1.0 | 30.0 | 3.0 | 60.0 | ○ | 5.0 |
| 実施例 2 | チヌビン 326 | 0.5 | 有り | 有り | 13 | 5.1 | 1.0 | 31.0 | 2.0 | 61.0 | ○ | 5.0 |
| 実施例 3 | チヌビン 3801 | 0.5 | 有り | 有り | 1.3 | 0.5 | 1.5 | 32.0 | 2.5 | 61.0 | ○ | 4.8 |
| 実施例 4 | チヌビン 3801 | 30 | 有り | 有り | 0 | 52 | 1.0 | 30.0 | 1.5 | 49.0 | ○ | 5.5 |
| 実施例 5 | チヌビン 326 | 1.0 | 有り | 無し | 0 | 20 | 1.0 | 28.0 | 2.0 | 58.0 | ○ | 5.0 |
| 実施例 6 | チヌビン 3801 | 0.5 | 有り | 無し | 2 | 57 | 0.5 | 29.0 | 3.0 | 60.0 | ○ | 5.2 |
| 実施例 7 | チヌビン 326/チヌビン 3801 | 0.5/0.1 | 有り | 有り | 6.3 | 18 | 1.0 | 30.0 | 2.0 | 61.0 | ○ | 5.2 |
| 比較例 1 | — | — | — | — | 81 | 82 | 1.0 | 31.0 | 2.0 | 62.0 | ○ | 5.0 |
| 比較例 2 | チヌビン 326 | 0.1 | 有り | 有り | 63 | 78 | 1.0 | 31.0 | 2.5 | 61.0 | ○ | 5.0 |
| 比較例 3 | LA31 | 0.5 | 有り | 有り | 27 | 78 | 1.5 | 30.0 | 3.0 | 59.0 | ○ | 5.2 |
| 比較例 4 | 粒子径 0.25 μm , TiO ₂ | 5 | 有り | 有り | 0 | 0 | 1.0 | 30.0 | 2.5 | 59.0 | ○ | 89.5 |

【0045】

【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、容器の内容物の紫外線による劣化を防止し、かつ収縮仕上がり特にシワや収縮斑等の発生が極めて少ないラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに

関するものである。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターマコード* (参考) |
|--------------------------|------|---------------|--------------|
| C O 8 K 5/00 | | C O 8 K 5/00 | |
| C O 8 L 67/00 | | C O 8 L 67/00 | |
| // B 2 9 K 67:00 | | B 2 9 K 67:00 | |

F ターム(参考) 4F071 AA44 AC07 AC19 AE05 AF30
 AF61 AH06 BB06 BB07 BB08
 BC01 BC12
 4F100 AK41A AK42 BA01 BA02
 BA16 BA25 CA07A EJ37
 EJ42 JA03A JL09 JN01A
 YY00A
 4F210 AA24 AG01 RA03 RC02 RG04
 RG43
 4J002 CF061 CF071 CF081 EE036
 EH106 ET006 EU026 EU176
 FD056 GF00